

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009522920

WPI Acc No: 1993-216461/ 199327

XRAM Acc No: C93-096070

XRPX Acc No: N93-166369

Hydrophobic titanium oxide used for developer for electrophotography -  
obtd. by treating titania with fluoro-silane cpd. and organopolysiloxane

Patent Assignee: MITSUBISHI MATERIALS CORP (MITV )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5139748	A	19930608	JP 91334115	A	19911124	199327 B
JP 3166014	B2	20010514	JP 91334115	A	19911124	200129

Priority Applications (No Type Date): JP 91334115 A 19911124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5139748	A		7	C01G-023/04	
JP 3166014	B2		7	C01G-023/04	Previous Publ. patent JP 5139748

Abstract (Basic): JP 5139748 A

Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) powder is treated with fluorine substd. silane cpd. R<sub>1</sub>-(X)p-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)q (CH<sub>2</sub>)mSiR<sub>2</sub>3-nR<sub>3</sub>n (I) and organopolysiloxane. R<sub>1</sub> = 1-10C fluoroalkyl group; X = SO<sub>2</sub>NR<sub>4</sub> (R<sub>4</sub> = hydrogen or 1-5C alkyl group), CONR<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, or CH<sub>2</sub>O; R<sub>2</sub> = 1-5C alkyl group, R<sub>3</sub> = Cl, Br, or 1-5C alkoxy group; p = 0-1, q = 0-10, m = 1-5 (when p and q are 0 at the same time, m = 1-5); n = 1-3. Friction electrification amt. against iron is -50 to +50 microc/g. Hydrophobic degree measured by methanol titration is at least 50.

Developer for electrophotography contains the titanium oxide powder to the toner.

USE/ADVANTAGE - The TiO<sub>2</sub> powder has good dispersibility and fluidity improving effect, and is obtd. economically. The developer contg. the TiO<sub>2</sub> powder has improved fluidity, and it has stable electrification and good stability to the environment time

Dwg.0/0

Title Terms: HYDROPHOBIC; TITANIUM; OXIDE; DEVELOP; ELECTROPHOTOGRAPHIC;  
OBTAIN; TREAT; TITANIA; FLUORO; SILANE; COMPOUND; ORGANO; POLYSILOXANE  
Derwent Class: E32; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C01G-023/04

International Patent Class (Additional): C07F-007/18; G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-E02; E35-K02; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M903 M904 M910 Q342 Q348 R036 R01966-M  
\*02\* B414 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B751 B752 B831 C017 C035  
C316 H581 H582 H583 H584 H589 H6 H601 H608 H609 H681 H682 H683 H684  
H685 H689 J011 J271 J371 K353 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M231 M232 M233 M250 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343  
M344 M349 M361 M362 M383 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M540  
M620 M782 M903 M904 Q342 Q348 R036 9327-B7201-M

Derwent Registry Numbers: 1966-U

Specific Compound Numbers: R01966-M

Generic Compound Numbers: 9327-B7201-M



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-139748

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04	Z	7202-4G		
C 0 7 F 7/18	A	8018-4H		
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	3 6 8

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-334115	(71)出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成3年(1991)11月24日	(72)発明者	西原 明 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72)発明者	中村 章宏 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72)発明者	室田 正道 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 松井 政広 (外1名)

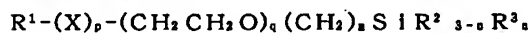
(54)【発明の名称】 疎水性酸化チタンおよび電子写真用現像剤

(57)【要約】

る電子写真用現像剤。

【目的】 帯電性が安定であり、帯電量や環境に対する経時安定性を損うことなく優れた流動性を示す電子写真用現像剤を提供する。

【構成】一般式(1)：

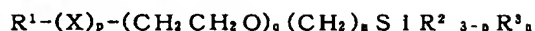


〔式中それぞれ、R<sup>1</sup>は炭素数1から10のフッ素置換アルキル基；XはSO<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>（但しR<sup>4</sup>は水素または炭素数1から5のアルキル基）；CONR<sup>4</sup>，CO<sub>2</sub>またはCH<sub>2</sub>Oより選ばれる2価の置換基；R<sup>2</sup>は炭素数1から5のアルキル基；R<sup>3</sup>はCl，Brまたは炭素数1から5のアルコキシ基；pは0または1の整数；qは0から10の整数；mは1から5の整数（但しp，qが同時に0の場合は、mは2から5の整数）；nは1から3の整数を表す。〕で示されるフッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンによって処理され、鉄に対する摩擦帯電量が-50μC/gから+50μC/gの範囲にあり、かつメタノール滴定試験によって測定された疎水化度が50以上の値を示すことを特徴とする酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)粉体およびこれをトナーに添加したことを特徴とす

1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】一般式(1)：



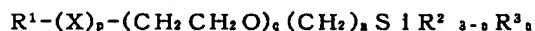
【式中それぞれ、 $R^1$ は炭素数1から10のフッ素置換アルキル基； $X$ は $SO_2$ 、 $NR^4$ （但し $R^4$ は水素または炭素数1から5のアルキル基）； $CONR^4$ 、 $CO_2$ または $CH_2O$ より選ばれる2価の置換基； $R^2$ は炭素数1から5のアルキル基； $R^3$ は $Cl$ 、 $Br$ または炭素数1から5のアルコキシ基； $p$ は0または1の整数； $q$ は0から10の整数； $m$ は1から5の整数（但し $p$ 、 $q$ が同時に0の場合は、 $m$ は2から5の整数）； $n$ は1から3の整数を表す。】で示されるフッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンによって処理され、鉄に対する摩擦帯電量が $-50\mu C/g$ から $+50\mu C/g$ の範囲にあり、かつメタノール滴定試験によって測定された疎水化度が50以上の値を示すことを特徴とする酸化チタン（ $TiO_2$ ）粉体。

## 【請求項2】オルガノポリシロキサンが一般式(2)：



【式中、 $R^5$ 、 $R^6$ は、アルキル基、フェニル基、フェニル置換アルキル基、アルコキシ基およびヒドロジェン基より選ばれる同一または異なる置換基を表す（但し、 $R^5$ 、 $R^6$ は、 $a$ が0である場合には同時にヒドロジェン基であってはならない）。また、 $a$ は0または正整数、 $b$ は正整数を表す】で示されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタン（ $TiO_2$ ）粉体。

## 【請求項3】一般式(1)：



【式中それぞれ、 $R^1$ は炭素数1から10のフッ素置換アルキル基； $X$ は $SO_2$ 、 $NR^4$ （但し $R^4$ は水素または炭素数1から5のアルキル基）； $CONR^4$ 、 $CO_2$ または $CH_2O$ より選ばれる2価の置換基； $R^2$ は炭素数1から5のアルキル基； $R^3$ は $Cl$ 、 $Br$ または炭素数1から5のアルコキシ基； $p$ は0または1の整数； $q$ は0から10の整数； $m$ は1から5の整数（但し $p$ 、 $q$ が同時に0の場合は、 $m$ は2から5の整数）； $n$ は1から3の整数を表す。】で示されるフッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンによって処理され、鉄に対する摩擦帯電量が $-50\mu C/g$ から $+50\mu C/g$ の範囲にあり、かつメタノール滴定試験によって測定された疎水化度が50以上の値を示す酸化チタン（ $TiO_2$ ）粉体をトナーに添加したことを特徴とする電子写真用現像剤。

## 【請求項4】オルガノポリシロキサンが一般式(2)：



【式中、 $R^5$ 、 $R^6$ は、アルキル基、フェニル基、フェニル置換アルキル基、アルコキシ基およびヒドロジェン基より選ばれる同一または異なる置換基を表す（但し、 $R^5$ 、 $R^6$ は、 $a$ が0である場合には同時にヒドロジェン基であってはならない）。また、 $a$ は0または正

2

整数、 $b$ は正整数を表す】で示されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項3の電子写真用現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は疎水性酸化チタン粉末およびこれを含有する電子写真用現像剤に関する。さらに詳しくは、鉄に対する摩擦帯電性が小さく、かつ安価に提供できることを特徴とする疎水性酸化チタン粉末とこれを含有する電子写真用現像剤に関する。

## 【0002】

【従来技術とその課題】電子写真用現像剤のトナーに、その流動性を高め、凝集を防止する目的で添加剤（流動性改善剤）を用いることが広く行われている。従来、流動性改善剤としては表面を疎水化した金属酸化物微粉末、特にシリカ微粉末が一般的に用いられてきた。しかし、キャリアとして一般的に用いられている鉄との摩擦帯電性の点から考えると、これらの添加剤はそれ自体が高い帯電性を持っている。従って、これらを過量に用いた場合、トナー自体の帯電性への影響が顕著になり、帯電量の温度に対する依存性が上昇したり、経時的な安定性が低下するなどの現象が起きる。従ってこれらの添加剤の使用量は、一般的に1重量部以下とされ、得られる流動性の改善効果は必ずしも充分なものではない。

【0003】このような問題点は、鉄との摩擦帯電量が小さい添加剤を流動性改善剤として用いることによって解決され得ると予想される。酸化チタン粉体は、鉄に対する摩擦帯電量が $-50\mu C/g$ から $+50\mu C/g$ 程度の範囲にあり、かつその値が安定しているため、電子写真、静電記録等において、トナーの流動性等の改善剤として用いた場合、そのトナーの帯電静を大きく変化させないという条件を満たしている。

【0004】しかし一方、未処理の酸化チタンは親水性が高いため、そのままトナーの添加剤として用いた場合、分散性や耐久性に問題が生じる。従って酸化チタンをトナーの添加剤として用いるためにはなんらかの方法によって表面を疎水化する必要がある。

【0005】一般に、金属酸化物等の親水性表面を疎水化する方法としては、シランカップリング剤あるいはポリシロキサンなどによって表面の水酸基を化学的あるいは物理的に不活性化する方法が知られている。しかし、これら従来する方法で酸化チタン粉体を疎水化した場合にはいくつかの問題が生じる。

【0006】例えば、アルキルアルコキシシラン、アルキルハロゲン化シラン、アルキルジシラザン等のシラン化合物で酸化チタン粉体を処理した場合、処理後の摩擦帯電性は処理前とほとんど変化しないが、表面を疎水化する度合いが小さく、処理量を増やしてもそれにより達成される疎水化度は40前後が限界である。また、一定した疎水化度を得ることが困難である。したがって、この

3

ようなシラン化合物によって処理した酸化チタンを疎水性物質中に添加した場合、その分散性の点で問題が生じる。

【0007】また、ジメチルポリシロキサン等のポリシロキサンはそれ自体が負の帯電性を示し、これを用いて被処理酸化チタンの疎水化度が50以上となるまで疎水化処理を行なった場合、鉄に対する摩擦帯電性もまた(絶対値の)大きな負の帯電性を示し酸化チタン本来の特長がいかなれない。

【0008】一方、高い疎水性を与える表面処理剤としてフッ素置換シラン化合物が知られており、それによる金属酸化物の表面処理も既に報告されている(特開昭60-93455)。実際にフッ素置換シラン化合物によって酸化チタンを処理した場合、高い疎水化度と低い摩擦帯電量を同時に達成することが可能である。しかし、比表面積の大きな酸化チタン粉体を多量に使用するためには、高価なフッ素置換シラン化合物を多量に使用する必要があり、製品価格の上から実際的ではない。

【0009】このため、従来の酸化チタン粉体は、疎水化度と鉄に対する摩擦帯電量の2条件を同時に満足することなく用いられており、実際にこれらの粉体を電子写真用現像剤に流動性改善などの目的で使用した場合、その帯電性が環境の影響を受けやすく経時変化も大きいという問題が生じている。

【0010】

【発明の目的】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を考慮し、十分な疎水化度と低い摩擦帯電量とを併せ持つ、実用的な価格で提供される酸化チタン粉体を提供すること、および、この酸化チタン粉体を含有する、安定した帯電性を持ち、流動性に優れた電子写真用現像剤を提供することにある。

【0011】

【問題解決に至る知見】発明者等は上記の目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンを組み合わせることで表面処理した酸化チタンは、フッ素置換シラン化合物あるいはオルガノポリシロキサンを単独で処理した場合と比較して、より少ない処理量で同等の疎水化度が得られることを見いだした。この結果フッ素置換シラン化合物の使用量を実用的に許容される範囲に抑え、かつ鉄に対する摩擦帯電量と疎水化度をそれぞれ実用的に好ましい値にすることが可能となった。実際にこの表面処理粉をトナーに添加した場合、そのトナー自体の帯電量の変化は極めて小さいため、比較的多量に用いることが可能で、結果的に十分な流動性が得られることを確認し、本発明の目的を達成するに到った。

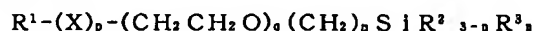
【0012】

【発明の構成】本発明によれば、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンによって処理され、鉄に対

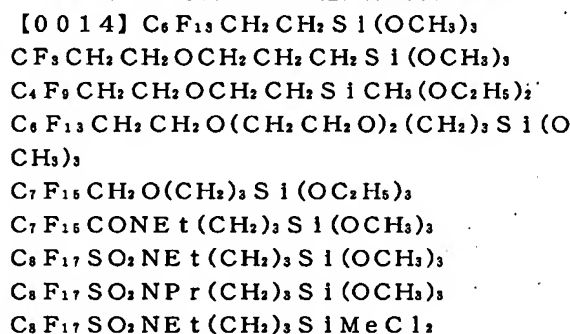
4

する摩擦帯電量が $-50 \mu\text{C/g}$ から $+50 \mu\text{C/g}$ の範囲にあり、かつメタノール滴定試験によって測定された疎水化度が50以上の値を示す酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉体をトナーに添加したことを特徴とする電子写真用現像剤が提供される。

【0013】本発明に用いられるフッ素置換シラン化合物とは、



〔式中それぞれ、 $\text{R}^1$ は炭素数1から10のフッ素置換アルキル基； $\text{X}$ は $\text{SO}_2\text{NR}^4$ (但し $\text{R}^4$ は水素または炭素数1から5のアルキル基)； $\text{CONR}^4$ 、 $\text{CO}_2$ または $\text{CH}_2\text{O}$ より選ばれる2価の置換基； $\text{R}^2$ は炭素数1から5のアルキル基； $\text{R}^3$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または炭素数1から5のアルコキシ基； $p$ は0または1の整数； $q$ は0から10の整数； $m$ は1から5の整数(但し $p$ 、 $q$ が同時に0の場合は、 $m$ は2から5の整数)； $n$ は1から3の整数を表す。〕で示されるフッ素置換シラン化合物であり、具体的には、以下のような化合物が例示される。



【0015】本発明に用いられるオルガノポリシロキサンは、被処理酸化チタン粉体を疎水化するに足るものであればよく特に限定されないが、製品価格および疎水性の観点から以下の一般式(2)のオルガノポリシロキサンが好適である。

一般式(2)：



〔式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、アルキル基、フェニル基、フェニル置換アルキル基、アルコキシ基およびヒドロジェン基より選ばれる同一または異なる置換基を表わす(但し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、 $a$ が0である場合には同時にヒドロジェン基であってはならない)。また、 $a$ は0または正整数、 $b$ は正整数を表す〕。なお、一般式(2)中の置換基 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、被処理粉体を疎水化するに足るものであればよい。有機置換機の組合せとしては、メチル基とヒドロジェン基、フェニル基とフェニル基、メチル基とメチルスチリル基、メチル基と長鎖アルキル基、メチル基と長鎖アルコキシ基等が例示される。

【0016】これらのオルガノポリシロキサンの重合度は、酸化チタン粉体表面に均一に付着する程度の流動性を有すること以外は特に限定されないが、処理操作の面から10csから1000cs程度の粘度のものをを用いるこ

5

とが好ましい。酸化チタン粉体の粒径は、特に比表面積が40 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましい。

【0017】本発明において処理された酸化チタンの鉄に対する摩擦帯電量は、 $-50\mu\text{C/g}$ から $+50\mu\text{C/g}$ の範囲とする。摩擦帯電量（絶対値）が $50\mu\text{C/g}$ を超えるとトナーの帯電性に大きく影響するようになり、特にその温度依存性や経時変化が大きくなる。摩擦帯電量の測定方法は、例えば（色材、55[9]630-636,1982）などの文献に規定されている。

【0018】本発明に用いられる酸化チタン粉体の疎水化度はメタノール滴定試験により測定した値が50以上であることを要する。疎水化度が50未満であると、トナーとの相溶性が不十分で分散性が悪くなる。メタノール滴定試験は、処理された酸化チタン粉体の疎水化度を実験的に求める方法で、本明細書においては次のように規定される。処理された酸化チタン粉体0.2gをビーカー中の水50mlに添加する。この混合物をマグネティクススターラーで撹拌しながら、メタノールを滴下していく。酸化チタン微粉体全体が溶液中に湿潤した時点を終点とし、疎水化度はそれに用いたメタノールの体積（Qml）

$$\text{疎水化度} = Q / (50 + Q) \times 100$$

【0019】本発明に用いられる酸化チタン粉体の処理方法は、従来公知の方法が適用される。すなわち、被処理酸化チタン粉体を機械的に十分撹拌をしながら、これにフッ素置換シラン化合物、続いてあるいは同時にオルガノポリシロキサンを滴下あるいは噴霧して加える。このときフッ素置換シラン化合物の反応性を高める触媒としてジエチルアミンなどを加える、あるいはアンモニアガスを吹き込むことが望ましい。また用いるフッ素置換シラン化合物及びオルガノポリシロキサンの粘度に応じて、エタノール、アセトンあるいはヘキサン等の溶剤を希釈剤として用いることも可能である。処理剤添加後、窒素雰囲気下で100℃から300℃の範囲の温度で加熱して反応を完結させると共に、溶剤を除去する。

【0020】本発明の目的とする疎水性酸化チタン、すなわち鉄に対する摩擦帯電量が $-50\mu\text{C/g}$ から $+50\mu\text{C/g}$ の範囲にあり、かつメタノール滴定試験によって測定された疎水化度が50以上の値を示すことを特徴とする酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）微粉体を与えるために適当なフッ素置換シラン化合物及びオルガノポリシロキサンの合計使用量は被処理酸化チタン粉体の比表面積に依り\*

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NPr}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$  0.50g

メチルヒドロジェンポリシロキサン 0.25g

（信越化学工業社製KF-99（20cs））

ジエチルアミン

数滴

n-ヘキサン

5.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分撹拌後、窒素気流下で外部が加熱し、40分かけて250℃まで昇温させ、こ

6

\*て定められる。例えば、比表面積50 $\text{m}^2/\text{g}$ の酸化チタン粉体の場合、被処理酸化チタンの重量に対してフッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンの合計使用量が2.5重量%から12.0重量%、好ましくは2.5重量%から6.0重量%の範囲であることによって上記疎水化度が達成される。他の場合についても、上記関係に準じて、その比表面積に比例してフッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンの合計使用量を増減することによって目的が達成される。また個々の使用量については、フッ素置換シラン化合物の使用量は被処理酸化チタンに対して1.0重量%から10.0重量%、好ましくは1.0重量%から5.0重量%の範囲にあり、かつオルガノポリシロキサンの使用量は1.0重量%から5.0重量%、好ましくは1.0重量%から2.5重量%であることが必要である。この場合、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンとの量比は、0.2から1.0の範囲とする。

【0021】本発明の現像剤は、以上のように上記フッ素置換シラン化合物と上記オルガノポリシロキサンによって処理した酸化チタン微粒子を、通常の方法によってトナーに添加して得られる。

【0022】本発明においては、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンとを併用することが本質的に重要である（後述の比較対照例参照）。これらを個別に用いて酸化チタン粒子を処理しても所望の疎水化度を達成することはできない。疎水化度に対してフッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンとが相乗効果を示す原因については、フッ素置換シラン化合物が結合した酸化チタン表面の近傍にオルガノポリシロキサンが存在することによって、フッ素置換シラン化合物の配向性が高まるためとも推測されるが、必ずしも明確ではない。

【0023】

【発明の具体的開示】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。これらは説明のためのものであって、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0024】

【実施例1】加熱乾燥させた酸化チタン（比表面積50 $\text{m}^2/\text{g}$ ）20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下に撹拌しながら、下記の組成の処理剤1を室温で噴霧した。

処理剤1：

の温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体のメタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対

7

8

する摩擦帯電量は、それぞれ70、-18  $\mu\text{C/g}$ であった。

【0025】

【実施例2】この例においては、フッ素置換シラン化合物とポリシロキサンとを順次使用して酸化チタンの処理\*

\*を行なった。加熱乾燥させた酸化チタン（比表面積50  $\text{m}^2/\text{g}$ ）20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、下記の組成の処理剤2aを室温で噴霧した後、続けて処理剤2bを同じく室温で噴霧した。

処理剤2a：

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NP}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$  0.50g

ジエチルアミン

数滴

n-ヘキサン

3.0ml

処理剤2b：

10

メチルハイドロジェンポリシロキサン

0.25g

(信越化学工業社製KF-99(20cs))

n-ヘキサン

2.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて250℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ65、-2  $\mu\text{C/g}$ であった。

※【0026】

【実施例3】加熱乾燥させた酸化チタン（比表面積50  $\text{m}^2/\text{g}$ ）20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、下記の組成の処理剤3を室温で噴霧した。

処理剤3：

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_8\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  0.50g

ジフェニルポリシロキサン

0.50g

(信越化学工業株式会社製KF-50(100cs))

ジエチルアミン

数滴

n-ヘキサン

5.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部から加熱し、40分かけて230℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体のメタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ71、-24  $\mu\text{C/g}$ であった。

★【0027】

【実施例4】加熱乾燥させた酸化チタン（比表面積100  $\text{m}^2/\text{g}$ ）20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、下記の組成の処理剤4を室温で噴霧した。

処理剤4：

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  1.00g

メチルアルキルポリシロキサン\*

0.25g

(信越化学工業社製KF-413(100cs))

ジエチルアミン

数滴

アセトン

5.0ml

\*R<sup>6</sup>がメチル基、R<sup>6</sup>が長鎖アルキル基

【0028】

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて200℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ78、-21  $\mu\text{C/g}$ であった。

40

【実施例5】加熱乾燥させた酸化チタン（比表面積50  $\text{m}^2/\text{g}$ ）20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、下記の組成の処理剤5を室温で噴霧した。

処理剤5：

フッ素置換シラン化合物

2.00g

$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OEt})_2$

メチルアルコキシポリシロキサン

0.25g

(信越化学工業社製KF-851(80cs))

ジエチルアミン

数滴

n-ヘキサン

5.0ml

9

10

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて250℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ61、 $-22 \mu\text{C/g}$ であった。この例では、本発明の酸化チタン処理粉体現像剤は1重量部以上を使用してもトナーの帯電性に顕著な影響を及ぼさないことがわか\*

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NEt}(\text{CH}_2)_3\text{SiMeCl}_2$  0.50g

メチルヒドロジェンポリシロキサン 0.25g

(信越化学工業社製KF-99(20cs))

ジエチルアミン

数滴

n-ヘキサン

5.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、アンモニアガスを30分間吹き込んだ。その後窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて250℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ65、 $+2 \mu\text{C/g}$ であった。

※

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NPr}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$  1.00g

メチルスチリルポリシロキサン 0.25g

(信越化学工業社製KF-410(100cs))

ジエチルアミン

数滴

アセトン

5.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて250℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ62、 $-25 \mu\text{C/g}$ であった。

【0031】

★

フッ素置換シラン化合物

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NPr}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$  0.50g

ジエチルアミン

数滴

n-ヘキサン

5.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて250℃まで昇温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ24、 $-4 \mu\text{C/g}$ であった。

【0032】

☆

メチルヒドロジェンポリシロキサン

0.50g

(信越化学工業社製KF-99(200cs))

n-ヘキサン

5.0ml

噴霧終了後、さらに室温で30分攪拌した後、窒素気流下で外部加熱を行なった。40分かけて250℃まで昇

\*る。

【0029】

【実施例6】加熱乾燥させた酸化チタン(比表面積50 $\text{m}^2/\text{g}$ )20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、下記の組成の処理剤6を室温で噴霧した。

処理剤6:

※【0030】

【実施例7】加熱乾燥させた酸化チタン(比表面積50 $\text{m}^2/\text{g}$ )20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、下記の組成の処理剤7を室温で噴霧した。

処理剤7:

★【比較例1】この例では、オルガノポリシロキサンを用いずにフッ素置換シラン化合物のみで酸化チタン粉体の処理を行なった。加熱乾燥させた酸化チタン(比表面積50 $\text{m}^2/\text{g}$ )20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下攪拌しながら、下記の組成の処理剤を室温で噴霧した。

処理剤:

☆【比較例2】この例では、フッ素置換シラン化合物を用いずにオルガノポリシロキサンのみで酸化チタン粉体の処理を行なった。加熱乾燥させた酸化チタン(比表面積50 $\text{m}^2/\text{g}$ )20gをステンレス製の容器に仕込み、窒素雰囲気下攪拌しながら、下記の組成の処理剤を室温で噴霧した。

処理剤:

温させ、この温度で30分保持した後、室温まで放冷した。得られた粉体の特性を測定した。メタノール滴定試



験による疎水化度及び鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ10、 $-42 \mu\text{C/g}$ であった。また、処理剤中のポリシロキサンを1.0gおよび3.0gに変えた以外は同様の操作によって得た酸化チタン粉体のメタノール滴定法による疎水化度および鉄に対する摩擦帯電量は、それぞれ41、 $-75 \mu\text{C/g}$ および68、 $-208 \mu\text{C/g}$ であった。

#### 【0033】

【比較対照例】この例では、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンの併用の効果をより明瞭に示すため、処理剤の量（合計量）を5.0重量%として  
A：フッ素置換シラン化合物のみ（5.0重量%）；  
B：オルガノポリシロキサンのみ（5.0重量%）；および  
C：フッ素置換シラン化合物（2.5重量%）  
+オルガノポリシロキサン（2.5重量%）  
の各3例について上記の例（実施例・比較例）と同様な操作によって酸化チタン粉体の処理を行なった。結果は下表に示すとおりである。

	疎水化度	鉄に対する摩擦帯電量
A：	38	$-5 \mu\text{C/g}$
B：	39	$-74 \mu\text{C/g}$
C：	80	$-38 \mu\text{C/g}$

この例からは、本発明の効果は、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンの平均的または総和的な効果ではなく、両者の併用による相乗効果であることがわかる。

#### 【0034】

【実施例8】スチレン-アクリル樹脂中にカーボン18%を分散、粉碎後、 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ に分級して得られた樹脂粉（樹脂粉-1）100g中に上記実施例1～7で調製した酸化チタン粒子1gを混合することによってトナーを調製した。さらにこのトナー30gを酸化鉄粉1000gに加え、現像剤とした。酸化チタン微粒子の添加を行なわないで調製した現像剤の摩擦帯電量が $-15 \mu\text{C/g}$ であったのに対し、この現像剤の摩擦帯電量も $-15 \mu\text{C/g}$ であった。本現像剤を市販の複写機に入れ、寿命テストを行ったところ、約26,000枚以上のコピーにおいても画像にカブリは生じなかった。さらに高温多湿（28℃、85%RH）の環境下においても良好な画像を示し、帯電量の変化は認められなかった。

#### 【0035】

【比較例3】実施例8において加える酸化チタン粉末を比較例2で調製した酸化チタン粉末（疎水化度10、摩擦帯電量 $-42 \mu\text{C/g}$ ）に変えた以外は、実施例8と同

様にして現像剤を調製した。この現像剤の帯電量は $-15 \mu\text{C/g}$ であった。本現像剤を市販の複写機に入れ、寿命テストを行ったところ、約13,000枚で画像にカブリが生じ、さらに高温多湿（28℃、85%RH）の環境下において帯電量が $-13 \mu\text{C/g}$ まで低下した。

#### 【0036】

【実施例9】スチレン-アクリル樹脂中のカーボン18%、ニグロシン5%を分散、粉碎後、 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ に分級して得られた樹脂粉（樹脂粉-2）100g中に上記実施例1～7で調製した酸化チタン微粒子1gを混合することによってトナーを調製した。さらにこのトナー30gを酸化鉄粉1000gに加え、現像剤とした。酸化チタン微粒子の添加を行なわないで調製した現像剤の摩擦帯電量が $+18 \mu\text{C/g}$ であったのに対し、この現像剤の摩擦帯電量も $+18 \mu\text{C/g}$ であった。本現像剤を市販の複写機に入れ、寿命テストを行ったところ、約21,000枚以上のコピーにおいても画像にカブリは生じなかった。さらに高温多湿（28℃、85%RH）の環境下においても良好な性能を示し、帯電量の変化は認められなかった。

#### 【0037】

【比較例4】実施例9において加える酸化チタン粉末を比較例2で調製した酸化チタン粉末（疎水化度10、摩擦帯電量 $-42 \mu\text{C/g}$ ）に変えた以外は、実施例9と同様にして現像剤を調製した。この現像剤の帯電量は $+17 \mu\text{C/g}$ であった。本現像剤を市販の複写機に入れ、寿命テストを行ったところ、約9,000枚で画像にカブリが生じ、さらに高温多湿（28℃、85%RH）の環境下において帯電量が $+13 \mu\text{C/g}$ まで低下した。

#### 【0038】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、フッ素置換シラン化合物とオルガノポリシロキサンとの併用による酸化チタンの処理によって、フッ素置換シラン化合物単独の処理よりも著しく少量の処理量で、実用上求められている疎水性酸化チタン粉体を得ることが可能となった。すなわち、本発明の酸化チタン粉体は、疎水化度が50以上であるためトナー中への分散性にすぐれ、かつ、鉄に対する摩擦帯電量が $-50 \mu\text{C/g}$ から $+50 \mu\text{C/g}$ の範囲であるためトナー自体の帯電性への影響が小さく、充分な流動性改善効果を持つ。また、この実用的な価格で提供される添加剤を用いた本発明の現像剤は、改善された流動性を有するのみならず帯電量や環境に対し優れた経時安定性を示す。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**